

Requested Patent: EP0824093

Title: ADDITIVE FOR SPRAYABLE CONCRETE

Abstracted Patent: EP0824093

Publication Date: 1998-02-18

Inventor(s):

GRUELL DIETMAR DIPL ING DR (AT); KUBADINOW NIKOLAI DR (AT); STEINDL ROMAN DIPL ING (AT)

Applicant(s): AGRANA STAERKE GES M B H (AT)

Application Number: EP19970890127 19970708

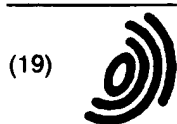
Priority Number(s): AT19960001459 19960813

IPC Classification: C04B28/02 ; C04B24/38

Equivalents: AT145996

ABSTRACT:

An additive (I) for sprayable concrete (II) to reduce back splatter well as preferably to regulate the water-cement ratio dependent flow properties of (II) during processing comprises modified and/or chemically derivatised polysaccharides optionally mixed with other known building material additives. Also claimed are: (i) a dry mix for (II) containing a hydraulic binding agent, aggregate and 0.01-5, preferably 0.03-1% (I); (ii) a sprayable concrete pre-mix containing a hydraulic binder and 0.01-10 (0.05-5), preferably 0.1-3 wt. % (I) (w.r.t. the binder); and (iii) a powder or liquid additive for sprayable concrete containing a setting accelerator and (I).



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) **EP 0 824 093 A1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
18.02.1998 Patentblatt 1998/08

(51) Int Cl.⁶: **C04B 28/02, C04B 24/38**

(21) Anmeldenummer: **97890127.0**

(22) Anmeldetag: **08.07.1997**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE CH DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC
NL PT SE**
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV RO SI

(30) Priorität: **13.08.1996 AT 1459/96**

(71) Anmelder: **AGRANA Stärke-Gesellschaft m.b.H.
A-1020 Wien (AT)**

(72) Erfinder:
• **Grüll, Dietmar, Dipl.-Ing.Dr.
3442 Langschönbichl (AT)**
• **Kubadinow, Nikolai, Dr.
1130 Wien (AT)**
• **Steindl, Roman, Dipl.-Ing.
3910 Stift Zwettl (AT)**

(74) Vertreter: **Atzwanger, Richard, Dipl.-Ing.
Patentanwalt
Mariahilfer Strasse 1c
1060 Wien (AT)**

(54) **Zusatzmittel für Spritzbeton**

(57) Bei der Formulierung von Spritzbetonen ist es erwünscht, durch Zusatzmittel eine Verminderung des Staubens und des Rückpralls zu erzielen sowie eine Möglichkeit der Regulierung des W/Z-abhängigen Fließverhaltens zu erreichen.

Zu diesem Zweck werden Zusatzmittel für Spritzbeton vorgeschlagen, die aus modifizierten und/oder chemisch derivatisierten Polysacchariden, gegebenenfalls in Mischung untereinander und mit als Baustoffzusatzmittel bekannten Additiven bestehen.

EP 0 824 093 A1

Beschreibung

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Zusatzmittel für Spritzbeton zur Herabsetzung des Staubens und des Rückpralls sowie vorzugsweise zur Regelung des W/Z-abhängigen Fließverhaltens des Spritzbetons während der Verarbeitung.

Weiters betrifft die vorliegende Erfindung eine Trockenmischung für Spritzbeton, die Zement, Zuschlagstoffe und ein oben genanntes Zusatzmittel enthält; sie betrifft weiters eine Spritzbeton-Vormischung, die ein hydraulisches Bindemittel und ein solches Zusatzmittel enthält, und betrifft ein pulverförmiges oder flüssiges Additiv für Spritzbeton, das einen Abbindebeschleuniger und ein solches Zusatzmittel enthält.

Bei der Applikation von Spritzbeton bzw. Spritzzementmörtel nach den beiden gebräuchlichen Verfahren, dem Trockenspritzverfahren und dem Naßspritzverfahren, sind in jüngster Zeit wesentliche Fortschritte erzielt worden, die die Verfahren aus arbeitshygienischer, ökologischer und wirtschaftlicher Sicht verbessert haben. Die früher häufig verwendeten Beschleuniger auf Basis von Natriumaluminat wurden weitgehend durch alkaliarme bzw. alkalifreie Beschleuniger ersetzt, da Natriumaluminat wegen seiner gesundheitsgefährdenden Eigenschaften nicht mehr empfohlen werden kann.

Sowohl gerätetechnische Entwicklungen, neu entwickelte hochspezialisierte Spritzbetonzemente als auch die neuen alkaliarmen Beschleuniger führten zur Herabsetzung der Staubentwicklung bei der Verarbeitung an der Baustelle und zur Verminderung des Rückpralls, was sich sowohl in wirtschaftlicher Hinsicht bei der Kalkulation der Baustellenkosten als auch in ökologischer Hinsicht bei der Entsorgung der durch den Rückprall entstehenden Abfallprodukte äußert.

Trotz aller bisher erreichten Verbesserungen ist bei beiden Verarbeitungsverfahren die weitere Optimierung ein dringendes Anliegen der Spritzbetonverarbeiter. Beim Trockenspritzverfahren ist die Staubbelastung der Maschinenführer und der Mannschaft noch immer sehr hoch, auch wenn die Verwendung von hochreaktiven Bindemitteln auf Basis von speziellen Spritzbetonzementen, die zur raschen Erstarrung nicht mehr beschleunigt werden müssen, zu verbesserten Bedingungen geführt hat.

Der Rückprall beträgt je nach Arbeitsweise für das Trockenspritzverfahren noch immer ca 25 - 35 % des aufgetragenen Materials. Für das Naßspritzverfahren wird bei den verschiedensten Großbaustellen vor allem im Tunnelbau noch immer mit Rückprallwerten von bis zu 15 % gerechnet, was bei diesem Verarbeitungsverfahren die Kosten zusätzlich zu den um einen Faktor 10 höheren Rüstkosten im Vergleich zum Trockenspritzverfahren noch weiter erhöht.

Ein zusätzlicher bedeutender Nachteil beider Verarbeitungsverfahren, der bisher mangels besserer Möglichkeiten zwar toleriert wurde, dessen Vermeidung aber dennoch ansteht, ist die fehlende Gleichmäßigkeit der Betonqualität.

Die PCT-Anmeldung WO 96/14275 ist ein Beispiel für das Bestreben, die Eigenschaften von Spritzbetonmassen im Hinblick auf verminderte Staubbildung, herabgesetzten Rückprall und Konsistenzregelung zu beeinflussen. Das dort vorgeschlagene Spritzbetonsystem enthält ein Sol-Gel-Zusatzmittel auf der Basis einer Metallverbindung, die bei Elektrolytzugabe oder Erhöhung des pH-Wertes geliert. Dieser Zusatz erlaubt das deutliche Überschreiten des für die Betonqualität optimalen W/Z-Wertes und ist daher mit der gewohnten Arbeitsweise der Düsenführer nicht verträglich.

Hinsichtlich der Staubbelastung bei der Verarbeitung von Betonen ist es aus der EP-A1 0 076 927 bekannt, daß bei Verwendung von Aluminiumhydroxid als alkalifreiem Abbindebeschleuniger für hydraulische Bindemittel eine Verringerung des Staubens, u.a. auch bei Spritzbeton, zu beobachten ist, wenn der Masse wasserquehbare Cellulose-Derivate, wie Hydroxyalkylcellulosen, zugesetzt werden.

Beim Trockenspritzverfahren kann keine Zusammensetzung des Spritzbetons, sondern nur ein Verhältnis Zement zu Zuschlagstoff des Trockengemisches angegeben werden, wie im folgenden erklärt wird. Der Düsenführer stellt an der Wand eine passende Konsistenz des Spritzbetons durch Regulierung der Menge des Anmachwassers an der Düse ein. Bei konstanten Materialströmen der Bestandteile des Trockengemisches gelingt ihm damit die Einstellung eines konstanten W/Z-Wertes. Durch rückprallende Grobteile wird jedoch die haften gebliebene Mischung feinteil- und zementreicher, der tatsächliche W/Z-Wert wird somit gegenüber der ursprünglichen Einstellung gesenkt. Ohne Berücksichtigung des Rückpralls und gerechnet auf die Zusammensetzung des Trockengemisches ist der W/Z-Wert üblicherweise gleich oder kleiner als 0,55.

Da sich sämtliche Betoneigenschaften in Abhängigkeit vom W/Z-Wert stark verändern bzw. sich im allgemeinen mit steigendem W/Z-Wert verschlechtern, wie in der einschlägigen Fachliteratur nachgewiesen ist, und da weiters die Materialströme der Bestandteile des Trockengemisches nur selten konstant gehalten werden können bzw. nur mit aufwendiger Gerätetechnik möglichst konstant gefahren werden, ist bei der bisherigen Verarbeitungsweise die aufwendige analytische Kontrolle der aufgetragenen Betonschalen notwendig. Die Betoneigenschaften müssen die geforderten Qualitäten, wie z.B. Frühfestigkeit (J1, J2, J3), nach der Richtlinie Spritzbeton des Österreichischen Betonvereins und die Festigkeitsklassen nach den einschlägigen Normen erreichen.

Beim Trockenspritzbeton unterscheidet man zwei prinzipielle Verfahren zur Herstellung. Das erste benutzt ofentrockene bzw. vorgetrocknete Zuschläge. Dabei kann das Bindemittel bereits längere Zeit vorher mit dem Zuschlag gemischt werden. Eine vorzeitig Reaktion des Bindemittels mit Wasser ist in diesem Fall nahezu ausgeschlossen.

Die Staubbelastung und der Rückprall sind aber sehr hoch.

Das zweite Trockenspritzverfahren verwendet natur- oder erdfeuchte Zuschläge. Bei diesem Verfahren dürfen der Zuschlag und das Bindemittel erst kurz vor der Applikation vermengt werden, da die Hydratationsreaktionen der hochreaktiven Zemente innerhalb von wenigen Sekunden einsetzen und zum deutlich Abfallen der Frühfestigkeitsentwicklung führen würden. Der Feuchtigkeitsgehalt der naturfeuchten Zuschläge ist selten so konstant wie gewünscht. Die Kontrolle der Betoneigenschaften ist deshalb sehr aufwendig.

Somit wird weiter nach einem neuen Zusatzmittel gesucht, das die oben genannten Nachteile möglichst gemeinsam, gegebenenfalls aber auch einzeln zu beheben hilft. Außerdem soll das neue Zusatzmittel universell einsetzbar sein, seine Zumischung soll an beliebigen Stellen der Verarbeitungsverfahren erfolgen können und es soll generell mit allen herkömmlichen Zusatzstoffen verträglich sein.

Zur Herabsetzung des Rückpralls sowie vorzugsweise zur Regelung des W/Z-abhängigen Fließverhaltens des Spritzbetons während der Verarbeitung besteht ein Zusatzmittel für Spritzbeton erfindungsgemäß aus modifizierten und/oder chemisch derivatisierten Polysacchariden, gegebenenfalls in Mischung untereinander und mit als Baustoffzusatzmittel bekannten Additiven.

Zur gleichzeitigen Herabsetzung des Staubens und des Rückpralls sowie vorzugsweise zur Regelung des W/Z-abhängigen Fließverhaltens des Spritzbetons während der Verarbeitung besteht ein Zusatzmittel für Spritzbeton erfindungsgemäß aus modifizierter und/oder chemisch derivatisierter Stärke, modifiziertem und/oder chemisch derivatisiertem Galaktomannan, modifiziertem und/oder chemisch derivatisiertem Tamarindenkernelmehl oder Alginat, modifiziertem und/oder chemisch derivatisiertem, biotechnologisch hergestellten Polysaccharid, vorzugsweise Xanthan, Gellan oder Welan, gegebenenfalls in Mischung untereinander und mit als Baustoffzusatzmittel bekannten Additiven.

Unter modifizierten Polysacchariden werden in der Fachliteratur und gemäß vorliegender Erfindung Polysaccharide verstanden, die durch physikalische oder chemische bzw. enzymatische Reaktion depolymerisiert und in eine kaltwasserquellende oder kaltwasserlösliche Form übergeführt wurden. Zu den bekannten Verfahren zur Modifizierung von Polysacchariden gehören z.B. Walzentrocknung, Sprühtrocknung, Dextrinierung, Behandlung in Gemischen von wassermischbaren organischen Lösungsmitteln (z.B. niederen Alkoholen) und Wasser mit Wärme und/oder alkalischen Bedingungen.

Weiters kann eine Depolymerisation der Polysaccharide durch oxidativen, thermochemischen oder säurekatalytischen Abbau oder sehr häufig durch ein oder mehrere enzymatische Verfahrensschritte oder eine Kombination hiervon erreicht werden.

Unter chemischen Derivaten sind jene Reaktionsprodukte zu verstehen, die mit oder ohne vorhergehender Aufschluß- oder Abbaureaktionen durch Umsetzung mit Reagentien, die neue Substituenten in die Polymerkette der Polysaccharide einführen, erhalten werden. Die Produkte solcher Reaktionen sind substituierte Polysaccharide, deren Substituenten über kovalente Ester- und/oder Etherbindungen an die Polymerkette gebunden sind. Bevorzugt sind z.B. Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Hydroxyethyl-, Hydroxybutyl-, Carboxymethyl-, Cyanoethyl-, Carbamoyl-, Ethergruppen oder deren Gemische, Estergruppen mit organischen Mono-, Di- oder Tricarbonsäuren mit einer Kettenlänge von C₁-C₂₅ sowie Ether- oder Estergruppen mehrbindiger Reaktionsmittel, die zur Vernetzung der Polymerketten führen (z.B. Epichlorhydrin, Trimetaphosphat, Phosphoroxychlorid, Zitronensäure, Adipinsäure usw.).

Das Zusatzmittel zur Herabsetzung des Rückpralls besteht mit Vorteil aus modifizierter und/oder chemisch derivatisierter Cellulose oder modifizierter und/oder chemisch derivatisierter Stärke.

Die Stärke kann aus Knollen oder Wurzeln (Kartoffelstärke, Sagostärke, Tapiokastärke usw.) ebenso wie aus Getreide (Maisstärke, Wachsmaisstärke, Weizenstärke, Reisstärke usw.) oder aus Früchten (Erbsenstärke usw.) stammen.

Verfahren zur Derivatisierung von Stärke zur Herstellung von Ethern und Estern allgemein sind in der Fachwelt gut bekannt und werden z.B. in O.B. Wurzburg (Ed.): Modified Starches: Properties and Uses, CRC Press Inc., Boca Raton, Florida, 1986, Kap. 4, 5 und 6, beschrieben. Eine bevorzugte Stärkeveretherungsreaktion ist die Hydroxyalkylierung durch Umsetzung mit Alkylenoxiden (Ethylenoxid, Epoxypropan, Epoxybutan, Epoxypentan, Epoxyhexan), wobei Propoxylierung besonders bevorzugt ist.

Besonders wirksam im Sinne der Erfindung verhalten sich die Etherderivate der Stärke mit einem molaren Substitutionsgrad von 0,01 bis 5, bevorzugt von 0,1 bis 3.

Die Veresterung der Stärke kann z.B. durch Reaktion mit Anhydriden von organischen Säuren, vor allem Monocarbonsäuren, erreicht werden. Bevorzugt ist die Bildung von Stärkeestern des Typs Acetat-, Propionat- und Butyratstärke.

Eine spezielle Ausführungsform der vorliegenden Erfindung besteht darin, daß in den erfindungsgemäßen Zusatzmitteln die verwendete Stärke eine Amylopektin-Stärke, insbesondere eine Amylopektin-Kartoffelstärke, ist.

Amylopektin-Stärke ist eine Stärke mit einem im Verhältnis zu konventioneller Stärke vermindertem Amylosegehalt. Bevorzugt enthält die Amylopektin-Stärke weniger als 20 %, insbesondere 0 % bis 8 %, am besten nur 0 % bis 3 % Amylose.

Amylopektin-Kartoffelstärke wird aus Kartoffeln gewonnen, die durch molekularbiologische, insbesondere genetische

technische Methoden verändert wurden.

Zusammensetzung und Eigenschaften von Amylopektin-Kartoffelstärke weichen deutlich von denen der Getreidestärken des Typus "waxy" ab. Amylopektin-Kartoffelstärke hat zum Beispiel einen wesentlich niedrigeren Gehalt an gebundenen Lipiden und Proteinen als Wachsgetreidestärken. Geruchs- und Schaumprobleme, wie sie oft beim Einsatz von Wachsgetreidestärken oder deren Derivaten vorkommen, werden beim Einsatz von Amylopektin-Kartoffelstärke nicht oder nur selten und in geringerem Ausmaß beobachtet. Im Gegensatz zu Wachsgetreidestärken enthält Amylopektin-Kartoffelstärke chemisch gebundene Phosphatgruppen und besitzt daher spezifische Polyelektrolyteigenschaften.

Bei der Herstellung der Stärkederivate bewirkt die höhere Kornstabilität des Amylopektins eine Vereinfachung der Herstellungstechnologie. Das Amylopektin ist weniger alkali- und weniger temperaturempfindlich als die Amylose. Derivatisierungsreaktionen, wie z.B. Veretherungs- und Veresterungsreaktionen, sowie viele weitere Reaktionen, die bevorzugt zur Derivatisierung der Stärke eingesetzt werden, können dadurch bei kürzeren Reaktionszeiten vorgenommen werden.

Bevorzugt liegt die erfindungsgemäß verwendete Amylopektin-Kartoffelstärke in hydroxyalkylierter bzw. alkylveresterter Form vor, insbesondere mit einem Hydroxyalkylierungsgrad bzw. Alkylveresterungsgrad (DS) von 0,005 bis 0,75. Die Hydroxyalkylierungsgrade bzw. Alkylveresterungsgrade liegen am besten im Bereich von 0,015 bis 0,2, vor allem im Bereich von 0,02 bis 0,1.

Die Länge der Kohlenstoffketten in den Hydroxyalkyl- bzw. Alkylestergruppen liegt bevorzugt im Bereich von 1 bis 6 Kohlenstoffatomen.

Abgesehen von den Cellulose- und Stärkematerialien, die besonders gute erfindungsgemäße Zusatzmittel ergeben, sind auch Galaktomannan-Produkte, Alginat, Tamarindenkernmehl und Polysaccharide aus biotechnologischen Verfahren, wie Xanthan, Gellan oder Welan, für diesen Zweck geeignet. Es ist vielfach eine Frage der Verfügbarkeit und des Marktpreises, für welches der genannten Produkte man sich entscheidet. Als Galaktomannan-Produkte sind z.B. Guar, Johannisbrot oder Tara bekannt.

In wässrigem Medium bilden alle genannten modifizierten und/oder chemisch derivatisierten Polysaccharide Hydrokolloide, die die Eigenschaften der damit versetzten Spritzbetonmassen im gewünschten Sinne verändern. Sie bewirken sowohl im Trockenspritzverfahren als auch im Naßspritzverfahren eine deutliche Herabsetzung der Staubeentwicklung und eine Verminderung des Rückpralls. Beim Trockenspritzverfahren können die erfindungsgemäßen Zusatzmittel mit ofentrockenen oder mit erdfeuchten Zuschlägen, mit hochreaktiven, sulfatarmen Spritzbetonzementtypen ohne Beschleuniger, mit herkömmlichen Zementtypen und Beschleunigern und mit den gebräuchlichen Verarbeitungsverfahren eingesetzt werden.

Die erfindungsgemäßen Zusatzmittel können dabei sowohl bereits im Zementwerk dem Zement selbst oder an der Baustelle dem Zuschlagstoff beim Trocknungsprozeß oder als separate Komponente bei der Mischanlage vor Ort, sie können dem pulverförmigen Beschleuniger, dem flüssigen Beschleuniger, bereits bei dessen Herstellung oder vor Ort, oder dem Anmachwasser zugesetzt werden.

Im Naßspritzverfahren ist der Zusatz der erfindungsgemäßen Polysaccharidderivate gleichermaßen universell möglich, also entweder zum Zement, zu den Zuschlagstoffen, den Betonverflüssigern, den Beschleunigern, im Transportbetonmischwerk, im Mischwerk vor Ort oder in der mobilen Spritzbetonmaschine vor Ort.

Die neuen Zusatzmittel sind mit allen dem Fachmann bekannten Zusatzstoffen sehr gut verträglich und beliebig kombinierbar.

Die deutliche Staubreduktion beim Einsatz der erfindungsgemäßen Zusatzmittel im Trockenspritzverfahren findet durch Adsorption der Feinststoffpartikel direkt nach dem Austritt aus der Spritzdüse auf den durch das Anmachwasser angefeuchteten Polysaccharidderivatpartikeln statt. Dabei wird die Vermischung der Komponenten während des Förderprozesses in den Mischaggregaten, den Förderschläuchen oder in der Spritzdüse nicht erschwert, da sehr homogene Spritzbetone entstehen.

Die Reduktion des Rückpralls ergibt sich durch die stark plastifizierende Wirkung der quellenden oder bereits gequollenen Polysaccharidteilchen, wobei der geringfügig verzögernde Effekt dieser Zusatzmittel nicht störend wirkt, sondern nur die Zeit, in der die Spritzbetonschicht im plastischen Zustand ist, etwas verlängert. Das geringfügig verzögerte Einsetzen der Wirkung der Erstarrungsbeschleuniger oder der Erstarrung der Zemente ohne Beschleuniger und die damit einhergehende zeitversetzte Festigkeitszunahme wird durch die hohe Haftkraft und die Konsistenzzunahme, die durch die erfindungsgemäßen Zusatzmittel bewirkt wird, bei weitem ausgeglichen. Durch die höhere Haftkraft der Spritzbetone kommt es sehr schnell zum Aufbau einer ersten plastischen Spritzbetonschicht, die die Zeit, in der hauptsächlich die Zuschlagstoffe durch elastischen Stoß von der Wand abprallen, verkürzt und damit die ersten Rückprallmengen reduziert. Beim wiederholten Spritzvorgang treffen die Zuschlagstoffkörner nicht auf die bereits erstarrte erste Spritzbetonschicht, sondern auf die noch plastische Oberfläche. Der Rückprall wird dadurch bei wiederholtem Überspritzen extrem reduziert. Insgesamt kann daher durch den Einsatz der erfindungsgemäßen Zusatzmittel der Rückprall sowohl beim Naßspritzverfahren, besonders aber beim Trockenspritzverfahren um mehr als 50 % reduziert werden.

Durch die erhöhte Haftkraft der Spritzbetone ist die Aufbringung stärkerer Spritzbetonschichten in einem Arbeitsgang möglich.

Da die Einstellung des W/Z-Wertes beim Trockenspritzbetonverfahren, wie bereits oben beschrieben, durch den Düsenführer erfolgt, waren große Schwankungen der Betonqualität bisher unausweichlich mit dem Verfahren verbunden.

Sehr überraschend hat sich gezeigt, daß beim erfindungsgemäßen Einsatz der Polysaccharidderivate das Spritzputzsystem in Abhängigkeit von der Zusatzmenge des Polysaccharidderivates und in Abhängigkeit vom W/Z-Wert in seinem Fließverhalten gesteuert werden kann, und zwar nicht in der bisher bekannten Art und Weise nur durch Zusatz von mehr oder weniger Anmachwasser und/oder durch Zusatz von allgemein bekannten Thixotropiermitteln.

Die Wirkung von Thixotropiermitteln sei im folgenden kurz erklärt:

Wie dem Fachmann bekannt ist, wird den mit Wasser angerührten Baustoffmischungen, die auf der Basis hydraulischer Bindemittel beruhen, durch den Zusatz von Thixotropiermitteln ein strukturviskoses Fließverhalten vermittelt. Dieses Verhalten wird auch als Thixotropie bezeichnet, d.h. ein Verhalten, bei dem im ruhenden Zustand Dickflüssigkeit, im bewegten Zustand aber zunehmend flüssiges Verhalten vorliegt. Wenn der Wassergehalt der Baustoffmischung zu hoch ist, kann durch Zusatz von weiterem Thixotropiermittel eine Verdickung und demzufolge auch wieder eine bessere Verarbeitbarkeit erzielt werden. Als Thixotropiermittel wurden u.a. auch Polysaccharidderivate vorgeschlagen.

So sind z.B. in der Europäischen Patentanmeldung 0 656 327 und in der Europäischen Patentanmeldung 0 465 991 solche Thixotropiermittel auf der Basis von Kolloiden (Cellulosen), Alginaten oder Polysacchariden und Polyvinylalkohol erwähnt, ohne weiter auf ihre Wirkungsweise im Zusammenhang mit Spritzbeton einzugehen. Die Verwendung von Stärkederivaten im Zusammenhang mit der Herstellung von Spritzbeton ist nicht beschrieben.

Andererseits geht die Verwendung von Sacchariden, Saccharose, Glucose und anderen Polyhydroxyverbindungen als Abbindeverzögerer in Zementmischungen z.B. aus den Europäischen Patentanmeldungen 0 402 319 bzw. 0 508 158 als bekannt hervor.

Überraschenderweise hat sich beim Einsatz der Polysaccharidderivate auf dem relativ neuen Gebiet der Spritzbetone nun aber eine ganz andere Verhaltensweise gezeigt:

Bis zu einem W/Z-Wert, der die gebräuchliche Konsistenz vermittelt, die auch der Düsenführer beim Spritzbeton durch Regulierung der Anmachwassermenge an der Düse einstellt, und der für viele Spritzbetonsysteme gleich oder kleiner 0,55 ist, bewirken Polysaccharidderivate in Mengen bis zu einem ökonomisch vertretbaren Wert das Staubbindervermögen, die Haftkraft und die Reduktion des Rückpralls. Bei höheren W/Z-Werten, ab welchen die Betoneigenschaften, wie Frühfestigkeit, Endfestigkeit, Wasserdurchlässigkeit, Härte, Sulfatbeständigkeit, Rißanfälligkeit, Korrosionsbeständigkeit, Frost/Taubeständigkeit usw. bereits deutlich schlechter werden, bewirken steigende Mengen der erfindungsgemäßen Zusatzmittel nicht kontinuierlich steigende Konsistenz, sondern eine sehr deutliche Änderung des Fließverhaltens der Spritzbetone, die zum Abfließen derselben vom Untergrund führt. Bei diesen zu hohen W/Z-Werten bewirken steigende Einsatzmengen von Polysaccharidderivaten also sinkende Konsistenz. Der Düsenführer kann daher den optimalen W/Z-Wert durch Manipulation der Anmachwassermenge an der Düse nicht überschreiten, ohne feststellen zu müssen, daß der Spritzbeton von der Fläche abrinnt und eigentlich nicht mehr verarbeitbar ist. Er muß daher die Anmachwassermenge wieder zurücknehmen und kann daher automatisch nicht in die für die Betonqualität ungünstigen Bereiche der W/Z-Werte hineinarbeiten.

Die erfindungsgemäß verwendeten Polysaccharidderivate sind in Spritzbetonen Regler, die die Einstellung des optimalen W/Z-Wertes für die jeweilige Formulierung ermöglichen. Derartige Regler hat es bisher in der Technik des Betonspritzens noch nie gegeben und durch ihren Einsatz wird die Arbeit des Düsenführers ganz wesentlich erleichtert. Somit wirken die neuen Zusatzmittel sowohl aus arbeitshygienischer und ökologischer Sicht verbessernd durch herabgesetzte Staubbildung, bewirken die ökologisch und ökonomisch begrüßenswerte Rückprallverminderung und bedingen eine gleichmäßigere Qualität der hergestellten Betone, wodurch nicht nur die Arbeit des Bedienungspersonals erleichtert wird, sondern auch aufwendige Erneuerungen und Reparaturen, die nach erfolgter Betonanalyse wegen ungleichmäßiger Betonqualität gleich bei der Herstellung oder in späterer Folge notwendig sind, entfallen.

Die optimale Einsatzmenge des Polysaccharidderivates hängt vom jeweiligen Spritzbetonverfahren, von der jeweiligen Trockengemischzusammensetzung, von der jeweiligen Zementtype, von Art und Zusammensetzung des Zuschlags und von den gewünschten Spritzbetoneigenschaften bei der Verarbeitung sowie den gewünschten Betonqualitäten, d.h. Frühfestigkeit und Festigkeitsklasse, ab. Es wird die Menge eingesetzt, die ökonomisch sinnvoll ist (je höher desto stärker die gewünschten Effekte), die aber bei Überschreiten des für die gewünschten Betoneigenschaften erlaubten W/Z-Wertes sicher zur Konsistenzerniedrigung führt.

Daher kann durch richtige Wahl der Einsatzmenge jener W/Z-Wert gewählt werden, bis zu welchem es zu keinem Abfließen des Spritzbetons kommt, und damit kann durch die richtige Wahl der Einsatzmenge die Betonqualität für das jeweilig Trockengemisch konstant geregelt werden. Schwankungen der Zementqualität und Schwankungen der Feuchtigkeit der Zuschlagstoffe werden auf sehr einfache Weise ausgeglichen und gleichmäßige Betonqualität wird über lang Bauabschnitte hinweg bei Einsatz von Spritzbeton ermöglicht, was bisher nicht möglich war.

Die Spritzverfahren können gerätetechnisch sehr viel einfacher und kostengünstiger durchgeführt werden.

Für das Naßspritzverfahren sind Polysaccharidderivate, insbesondere Stärkeether bevorzugt, die zusätzlich durch eine Vernetzung mit mehrbindigen Reagentien erhalten wurden.

Erfindungsgemäß ist somit auch die Verwendung von modifizierten und/oder chemisch derivatisierten Polysacchariden allgemein als Zusatzmittel zur Herabsetzung des Rückpralls sowie vorzugsweise zur Regelung des W/Z-abhängigen Fließverhaltens von Spritzbeton während der Verarbeitung vorgesehen. Ebenso ist die Verwendung von modifizierter und/oder chemisch derivatisierter Stärke, modifiziertem und/oder chemisch derivatisiertem Galaktomannan, modifiziertem und/oder chemisch derivatisiertem Tamarindenkernmehl oder Alginat und modifiziertem und/oder chemisch derivatisiertem, biotechnologisch hergestelltem Polysaccharid als Zusatzmittel zur gleichzeitigen Herabsetzung des Staubens und des Rückpralls sowie vorzugsweise zur Regelung des W/Z-abhängigen Fließverhaltens von Spritzbeton während der Verarbeitung vorgesehen.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist weiters eine Trockenmischung für Spritzbeton, die hydraulisches Bindemittel, Zuschlagstoffe und ein oben genanntes Zusatzmittel in einer Menge von 0,01 bis 5 Gew.-%, bevorzugt in einer Menge von 0,03 bis 1 Gew.-%, enthält.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist eine Spritzbeton-Vormischung, die ein hydraulisches Bindemittel und ein oben genanntes Zusatzmittel in einer Menge von 0,01 - 10 Gew.-%, vorzugsweise von 0,05 - 5 Gew.-%, insbesondere von 0,1 - 3 Gew.-%, bezogen auf das Bindemittel, enthält.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein pulverförmiges oder flüssiges Additiv für Spritzbeton, das einen Abbindebeschleuniger und ein oben genanntes Zusatzmittel enthält.

Beispiele

In den folgenden Tabellen ist das Verhalten der erfindungsgemäß verwendeten Polysaccharidderivate in einer typischen Trockenspritzbetonformulierung skizziert. Dabei wurde die Spritzbetonkonsistenz, die bei der Verarbeitung in der Spritzputzpraxis erwartet wird, durch die Bestimmung eines Ausbreitmaßes des Spritzbetons nach definierter Methode ermittelt. Bei deutlichem Überschreiten eines W/Z-Wertes von 0,55 treten für diese konkrete Betonmischung bereits deutliche Einbußen der Betoneigenschaften auf. Unterhalb eines W/Z-Wertes von 0,55 liegen die ermittelten Frühfestigkeiten und die Endfestigkeit über den von den einschlägigen Richtlinien und Normen geforderten Werten. Für die Bestimmung der Konsistenz wurde auf den Zusatz von Beschleunigern oder die Verwendung von hochreaktiven, sehr kurzen Zementtypen verzichtet, um genügend Meßzeit für die Bestimmung der Konsistenz zu erhalten, ohne daß die Meßergebnisse durch bereits einsetzende Erstarrungsreaktionen verfälscht würden. Wie dem Fachmann bekannt ist, werden durch das Weglassen der Beschleuniger zwar die Frühfestigkeits- und die Endfestigkeitswerte beeinflusst, was aber in diesem Fall keine Rolle spielt, da nur die Konsistenz direkt beim Spritzprozeß durch die Messungen bestimmt wurde.

Beispiel 1

Zusammensetzung der Trockenmischung:

400 kg Portlandzement PZ 375 ohne Abbindebeschleuniger

1720 kg Zuschlagstoff 0- 8 mm

Zusatz: 2-Hydroxypropylstärkeether DS 0,5

Tabelle 1

Einsatzmenge	W/Z-Wert		
	0,5	0,6	0,7
ohne	entspricht	*	**
0,05 %	entspricht	entspricht	entspricht
0,10 %	entspricht	entspricht	*
0,25 %	entspricht	*	**
0,50 %	entspricht	**	***

* Konsistenz zu dünn

** Konsistenz noch dünner

*** Konsistenz sehr dünn

Die Tabelle zeigt, daß bei Einsatz von 0,25 % erfindungsgemäßem Stärkeether bei der Verarbeitung ein W/Z-Wert von 0,55 nicht mehr überschritten werden kann, ohne daß die optimale Konsistenz verloren geht. Wie aus dem Vergleich ohne Zusatz gesehen werden kann, wird die optimale Konsistenz ohne Zusatz ebenfalls bei einem W/Z-Wert

von 0,55 unterschritten.

Bei der Verarbeitung der entsprechenden Spritzbetonformulierung mit Beschleunigerzusatz wurde die deutliche Staub- und Rückprallreduktion festgestellt. Die ebenfalls ermittelten Frühfestigkeits- und Endfestigkeitswerte lagen klar über den geforderten Grenzen und es konnten keine Nachteile zur bisherigen Standardformulierung ohne Zusatz an erfindungsgemäßem Zusatzmittel festgestellt werden.

Beispiel 2

Zusammensetzung der Trockenmischung:

400 kg Portlandzement PZ 375 ohne Abbindebeschleuniger

1720 kg Zuschlagstoff 0-8 mm

Zusatz: Standardthixotropiemittel für Putze und Kleber

Tabelle 2

Einsatzmenge	W/Z-Wert		
	0,5	0,6	0,7
ohne	entspricht	entspricht	entspricht
0,05 %	entspricht	entspricht	entspricht
0,10 %	entspricht	entspricht	entspricht
0,25 %	entspricht	entspricht	entspricht
0,50 %	entspricht	entspricht	entspricht

Die Werte aus Tabelle 2 zeigen, daß ein dem Fachmann hinlänglich bekannter und eingesetzter Standardverdicker für Putz- bzw. Klebermischungen beim Einsatz in der Spritzbetonformulierung viel zu hohe Konsistenzen ermöglicht. Durch das deutliche Überschreiten des W/Z-Wertes 0,55, das dem Düsenführer in diesem Fall ermöglicht ist, sinkt die Betonqualität rapide ab. Die Verarbeitung des Spritzbetons war zwar bis zu einem W/Z-Wert von 0,7 möglich, die geforderten Frühfestigkeiten konnten dabei aber nicht mehr erreicht werden. Die Endfestigkeit lag deutlich unter der geforderten Festigkeitsklasse.

Patentansprüche

1. Zusatzmittel für Spritzbeton zur Herabsetzung des Rückpralls sowie vorzugsweise zur Regelung des W/Z-abhängigen Fließverhaltens des Spritzbetons während der Verarbeitung, dadurch gekennzeichnet, daß es aus modifizierten und/oder chemisch derivatisierten Polysacchariden, gegebenenfalls in Mischung untereinander und mit als Baustoffzusatzmittel bekannten Additiven, besteht.
2. Zusatzmittel für Spritzbeton zur Herabsetzung des Staubens und des Rückpralls sowie vorzugsweise zur Regelung des W/Z-abhängigen Fließverhaltens des Spritzbetons während der Verarbeitung, dadurch gekennzeichnet, daß es aus modifizierter und/oder chemisch derivatisierter Stärke, modifiziertem und/oder chemisch derivatisiertem Galaktomannan, modifiziertem und/oder chemisch derivatisiertem Tamarindenkernmehl oder Alginat, modifiziertem und/oder chemisch derivatisiertem, biotechnologisch hergestelltem Polysaccharid, vorzugsweise Xanthan, Gellan oder Welan, gegebenenfalls in Mischung untereinander und mit als Baustoffzusatzmittel bekannten Additiven, besteht.
3. Zusatzmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es aus modifizierter und/oder chemisch derivatisierter Cellulose besteht.
4. Zusatzmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es aus modifizierter und/oder chemisch derivatisierter Stärke besteht.
5. Zusatzmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Polysaccharid kaltwasserquellend oder kaltwasserlöslich ist.
6. Zusatzmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Polysaccharid durch thermische Behandlung depolymerisiert ist.

7. Zusatzmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Polysaccharid dextriniert ist.
8. Zusatzmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Polysaccharid durch Behandlung mit Alkalien, Säuren oder Oxidationsmitteln polymerisiert bzw. derivatisiert ist.
- 5 9. Zusatzmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß das Polysaccharid durch Einbau von Ester- und/oder Ethergruppen derivatisiert ist.
- 10 10. Zusatzmittel nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Etherderivate der Polysaccharide einen molaren Substitutionsgrad von 0,01 bis 5, bevorzugt von 0,1 bis 3, aufweisen.
11. Zusatzmittel nach Anspruch 9 oder 10, dadurch gekennzeichnet, daß das Polysaccharidderivat Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Hydroxyethyl-, Hydroxypropyl-, Hydroxybutylether, Carboxymethylether-, Cyanoethylether-, Carbamoyl-
15 lethylethergruppen enthält.
12. Zusatzmittel nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß das Polysaccharidderivat Estergruppen mit organischen Mono-, Di- oder Tricarbonsäuren mit einer Kettenlänge von 1 bis 25 Kohlenstoffatomen enthält.
13. Zusatzmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß das Polysaccharid Ether- oder
20 Estergruppen mehrbindiger Reaktionsmittel enthält und die Polymerketten, insbesondere mit Epichlorhydrin, Trimetaphosphat, Phosphoroxychlorid, Zitronensäure, Adipinsäure, vernetzt sind.
14. Zusatzmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß das Polysaccharid zur kaltwasserquellenden oder kaltwasserlöslichen Form aufgeschlossen ist und zusätzlich eine Derivatisierung durch Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Hydroxyethyl-, Hydroxypropyl-, Hydroxybutyl-, Carboxymethyl-, Cyanoethyl- oder Carbamoyl-
25 lethylethergruppen oder Gemische derselben und gegebenenfalls zusätzlich eine Substitution durch Esterbindungen und/oder eine Vernetzung aufweist.
15. Zusatzmittel nach einem der Ansprüche 1 und 3 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß die Stärke eine modifizierte und/oder chemisch derivatisierte Amylopektin-Stärke ist.
- 30 16. Zusatzmittel nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß die Amylopektin-Stärke einen Amylosegehalt von weniger als 20 %, insbesondere von 0 % bis 8 %, am besten von 0 % bis 3 %, aufweist.
- 35 17. Zusatzmittel nach Anspruch 15 oder 16, dadurch gekennzeichnet, daß die Amylopektin-Stärke eine Amylopektin-Kartoffelstärke ist.
18. Zusatzmittel nach einem der Ansprüche 15 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß die Stärke eine hydroxyalkylierte bzw. alkylveresterte Amylopektin-Kartoffelstärke ist.
- 40 19. Zusatzmittel nach Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, daß die hydroxyalkylierte bzw. alkylveresterte Amylopektin-Kartoffelstärke einen Hydroxyalkylierungsgrad bzw. Alkylveresterungsgrad im Bereich von 0,005 bis 0,75, vorzugsweise von 0,015 bis 0,2, insbesondere von 0,02 bis 0,1, aufweist.
- 45 20. Zusatzmittel nach Anspruch 18 oder 19, dadurch gekennzeichnet, daß in der hydroxyalkylierten bzw. alkylveresterten Amylopektin-Kartoffelstärke die Kohlenstoffketten eine Länge im Bereich von 1 bis 6 Kohlenstoffatomen aufweisen.
21. Trockenmischung für Spritzbeton, die ein hydraulisches Bindemittel, Zuschlagstoffe und ein Zusatzmittel nach
50 einem der Ansprüche 1 bis 20 in einer Menge von 0,01 bis 5%, bevorzugt in einer Menge von 0,03 bis 1 %, enthält.
22. Spritzbeton-Vormischung, die ein hydraulisches Bindemittel und ein Zusatzmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 20 in einer Menge von 0,01 - 10 Gew.-%, vorzugsweise von 0,05 - 5 Gew.-%, insbesondere von 0,1 - 3 Gew.-%, bezogen auf das Bindemittel enthält.
- 55 23. Pulverförmiges oder flüssiges Additiv für Spritzbeton, das einen Abbindebeschleuniger und ein Zusatzmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 20 enthält.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 97 89 0127

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 116, no. 2, 13. Januar 1992 Columbus, Ohio, US; abstract no. 10545j, XP000318685 * Zusammenfassung * & JP 03 223 139 A (SHIN-ETSU CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD) ---	1, 3, 5, 9, 11	C04B28/02 C04B24/38
X	EP 0 076 927 A (SIKA AG, VORM. KASPAR WINKLER & CO.)	22.23	
A	* Seite 3, Zeile 7 - Zeile 10: Ansprüche 1.4 *	1-3, 5, 9, 11	
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 017, no. 452 (C-1099), 19. August 1993 & JP 05 105493 A (N M B:KK; OTHERS: 01), 27. April 1993, * Zusammenfassung *	1, 3, 5, 9, 22.23	
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 8310 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A11, AN 83-23640K XP002046971 & JP 58 015 056 A (SHINETSU CHEM IND CO LTD) * Zusammenfassung *	1, 3, 5, 9-11, 22	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6) C04B
X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 84, no. 20, 17. Mai 1976 Columbus, Ohio, US; abstract no. 139935m, XP000183247 * Zusammenfassung * & JP 75 035 217 A (NIPPON ASBESTOS CO., LTD) ---	1, 2, 4, 5	
-/-			
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenamt		Abschlußdatum der Recherche	
DEN HAAG		5. Dezember 1997	
		Prüfer	
		Theodoridou, E	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
<p>X von besonderer Bedeutung allein betrachtet</p> <p>Y von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie</p> <p>A technologischer Hintergrund</p> <p>○ nichtschriftliche Offenbarung</p> <p>P Zwischenliteratur</p>			
<p>T der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze</p> <p>E älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>D in der Anmeldung angeführtes Dokument</p> <p>L aus anderen Gründen angeführtes Dokument</p> <p>3 Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p>			

EPO FORM 1403 (01/92) (494/020)



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 97 89 0127

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
P, A	DATABASE WPI Section Ch. Week 9729 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A11, AN 97-310964 XP002049294 * Zusammenfassung * & AT 9 601 151 A (ZUCKERFORSCHUNG TULLN GMBH) ---	1.3.4, 15-17	
A	US 5 443 636 A (D.P. MONTGOMERY) * Spalte 7. Zeile 43 - Spalte 8, Zeile 19 * ---	1-3, 5.8, 9, 11	
A	EP 0 534 639 A (HALLIBURTON CO.) * Seite 4, Zeile 43 - Seite 5, Zeile 6 * ---	2.5, 6.8, 22	
A	EP 0 507 419 A (MERCK & CO. INC.) * Seite 3, Zeile 49 - Zeile 56 * ---	2, 5, 8, 22	
A	EP 0 014 258 A (WOLFF WALSRÖDE AG) * Seite 18, Zeile 14 - Seite 19, Zeile 22; Ansprüche 1, 2 * -----	1.3.5.9, 11, 13	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6)
Forscherson		Abschlußdatum der Recherche	
DEN HAAG		5. Dezember 1997	
		Patler	
		Theodoridou, E	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet * : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur			
T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument S : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			

EPO FORM 1360 (02/97) (P4-C03)